



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 125 056**

⑤1 Int. Cl.⁶: C09K 11/06

H05B 33/14

C07C 13/72

C08G 79/00

①2

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **95940229.8**

⑧6 Fecha de presentación : **22.11.95**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **0 793 699**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.97**

⑤4 Título: **Compuestos heteroespiránicos y su uso como materiales electroluminiscentes.**

③0 Prioridad: **25.11.94 DE 44 42 050**

⑦3 Titular/es: **Hoechst Aktiengesellschaft
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE**

④5 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.02.99

⑦2 Inventor/es: **Kreuder, Willi;
Lupo, Donald;
Salbeck, Josef;
Schenk, Hermann y
Stehlin, Thomas**

④5 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.02.99

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 125 056 T3

DESCRIPCION

Existe una alta demanda industrial de fuentes luminosas para cuerpos sólidos de gran superficie para una serie de aplicaciones, fundamentalmente en los campos de los elementos indicadores, de la tecnología de las pantallas de proyección y de la técnica de la iluminación. Las exigencias impuestas a estas fuentes luminosas no se pueden solucionar hasta la fecha de forma completamente satisfactoria con ninguna de las tecnologías existentes.

Como alternativa a los elementos indicadores corrientes como lámparas de incandescencia, lámparas de descarga de gas y elementos indicadores de cristal líquido no autoluminosos, son ya conocidos desde hace algún tiempo los materiales y dispositivos electroluminiscentes (EL), como los diodos electroluminiscentes (LED).

Los materiales electroluminiscentes son sustancias que están capacitadas para irradiar luz con la aplicación de un campo eléctrico. El modelo físico para la descripción de este efecto se basa en la recombinación luminosa de electrones y huecos electrónicos ("agujeros"). En los diodos electroluminiscentes, los portadores de carga se inyectan en el material electroluminiscente a través del cátodo o bien del ánodo.

Los dispositivos electroluminiscentes contienen un material luminiscente en forma de capa emisora de luz.

En general, los materiales y dispositivos electroluminiscentes están descritos, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, 5th Ed., VCH Verlag, 1987 y en la bibliografía allí citada.

Junto con sustancias inorgánicas como ZnS/Mn o GaAs, se han dado a conocer también compuestos orgánicos como materiales EL.

Una descripción de dispositivos EL que contienen materiales EL orgánicos de bajo peso molecular se encuentra, por ejemplo, en el documento US-A-4,539,507.

Las desventajas de estos materiales orgánicos de bajo peso molecular son, por ejemplo, las insuficientes propiedades formadoras de película y una acusada tendencia a la cristalización.

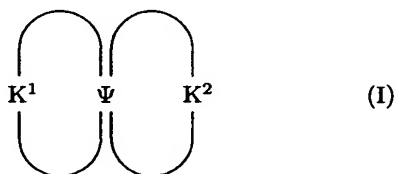
En los tiempos recientes, se han descrito también polímeros como materiales EL (véase, por ejemplo, el documento WO-A 90/13148). Sin embargo, el rendimiento luminoso (eficacia cuántica) de estas sustancias es considerablemente más pequeño que el de los compuestos de bajo peso molecular.

Era muy deseable encontrar materiales EL que mostrasen buenos rendimientos luminosos, que al mismo tiempo fueran procesables a finas películas homogéneas y que exhibieran una tendencia a la cristalización pequeña.

Se encontró ahora, sorprendentemente, que los compuestos heteroespiránicos se adecuan en forma sobresaliente como materiales EL. Los compuestos espiránicos están caracterizados por al menos un átomo espiránico tetraenlazante, que enlaza entre sí dos sistemas anulares. Esto se describe en Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed. (1981-2), página C-23 a 25.

Compuestos individuales de este tipo están descritos, por ejemplo, en el documento US-A 5,026,894, J.M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5662 y J.M. Tour et al., Polym. Prepr. (1990) 408 como elementos enlazantes para semiconductores orgánicos polímeros y fueron propuestos como materiales para electrónica molecular. Pero de esto no se puede deducir un posible uso como materiales EL.

Por lo tanto, el objeto de la invención es el uso de compuestos heteroespiránicos de fórmula general (I),



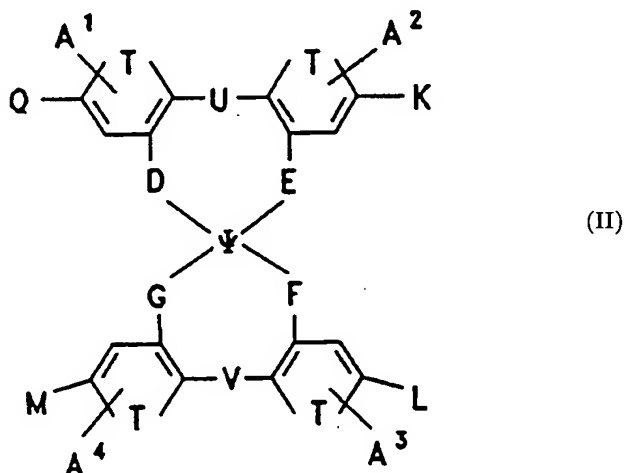
en la que

Ψ significa un elemento del 4° grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos con excepción de carbono, preferiblemente Sn, Ge o Si, con especial preferencia Ge o Si, y

K^1 y K^2 independientemente uno de otro significan sistemas conjugados, en dispositivos electroluminiscentes.

Los compuestos de fórmula (I) se distinguen por una buena solubilidad en disolventes orgánicos corrientes, propiedades de formación de película mejoradas y una tendencia a la cristalización claramente disminuida. Mediante esto se facilita la producción de dispositivos electroluminiscentes y su vida útil. Las propiedades de emisión de los compuestos empleados conforme a la invención se pueden ajustar sobre todo el campo del espectro visible mediante la elección de sustituyentes adecuados. Además, la disposición unida covalentemente de las dos partes del compuesto espiránico permite un montaje molecular de forma que en las dos mitades de la molécula se puedan ajustar independientemente determinadas propiedades. Así, por ejemplo, una de las mitades puede poseer propiedades de transporte de carga o de inyección de carga, mientras que la otra posee propiedades emisoras de luz. En esto, la proximidad espacial de las dos mitades fijada por la unión covalente es favorable para la transferencia de energía (véase, por ejemplo, B. Liphardt, W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1118).

Son compuestos preferidos de fórmula (I) los compuestos heteroespiránicos de fórmula (II):



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

Ψ es Si, Ge, Sn;

D, E, F, G son $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ o un enlace químico, iguales o distintos;

U, V son $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ o un enlace químico, iguales o distintos, con la condición de que U o V es $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ o un enlace químico;

T es $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}^5=\text{CA}^6-$, $-\text{CH}=\text{CA}^7-$, preferiblemente $-\text{CH}=\text{CH}-$;

K, L, M, Q son restos hidrocarburo cíclicos o acíclicos iguales o distintos que pueden contener también heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y/o azufre y están caracterizados por sistemas de electrones conjugados;

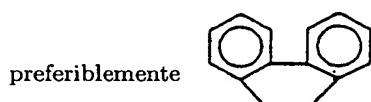
A^1 , A^2 , A^3 , A^4 pueden ser iguales o distintos, tienen los mismos significados que K, L, M, Q, o son hidrógeno, flúor o un resto hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C, preferiblemente de 1 a 15, que puede contener también heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, silicio o flúor; preferiblemente un grupo alquilo, alcoxi o alquiloxycarbonilo lineal, ramificado y/o que contiene ciclos, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{Ar}$ u $-\text{O-Ar}$;

R^1, R^2, R^3 iguales o distintos, son H o un resto hidrocarburo con 1 a 12 átomos de C, pudiendo formar también juntos R^1 y R^2 un anillo, dado el caso sustituido;

R^4, R^5 iguales o distintos, tienen los mismos significados que R^1, R^2, R^3 , o son flúor o $-CF_3$;

R^6, R^7 iguales o distintos, son H o un resto hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C, que puede ser alifático o aromático, lineal o ramificado y puede contener también elementos alicíclicos, preferiblemente metilo, etilo, t-butilo, ciclohexilo, 3-metilfenilo;

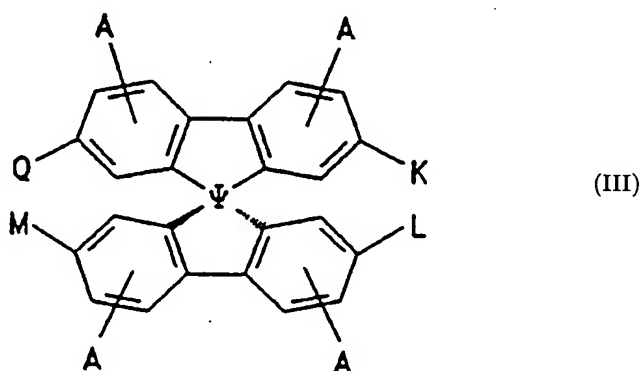
o R^6 y R^7 forman juntos un ciclo,



Ar es un resto aromático con hasta 22 átomos de C, preferiblemente fenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo, pudiendo estar sustituido cada uno de estos restos aromáticos por uno o dos grupos R^4, R^5 ;

Q y A^1 , K y A^2 , L y A^4 , M y A^3 , independientemente uno de otro, también pueden estar respectivamente encadenados a un anillo que puede ser saturado, parcialmente insaturado o insaturado al máximo, estando presente preferiblemente un sistema anular aromático anillado.

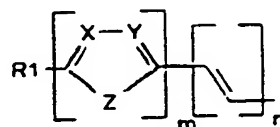
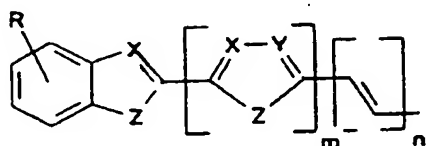
Son preferidos especialmente los derivados heteroespiránicos de bifuoreno de fórmula (III),

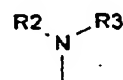
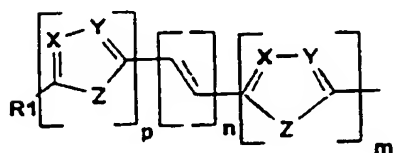
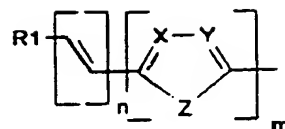
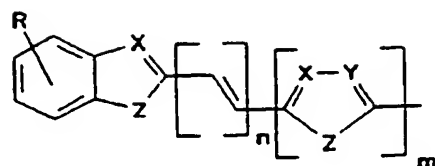


teniendo los símbolos e índices los siguientes significados:

Ψ es Si o Ge;

K, L, M, Q, A son iguales o distintos





20 y A puede tener también los mismos significados, iguales o distintos, que R;

R puede tener los mismos significados, iguales o distintos, que K, L, M, Q, o es -H, un grupo alquilo, alcoxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, preferiblemente de 1 a 15, con especial preferencia de 1 a 12, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar u -O-Ar;

25 Ar es fenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo, pudiendo llevar cada uno de estos grupos uno o dos restos R,

m, n, p son, independientemente uno de otro, iguales o distintos, 0, 1, 2 ó 3;

30 X, Y iguales o distintos, son CR, N;

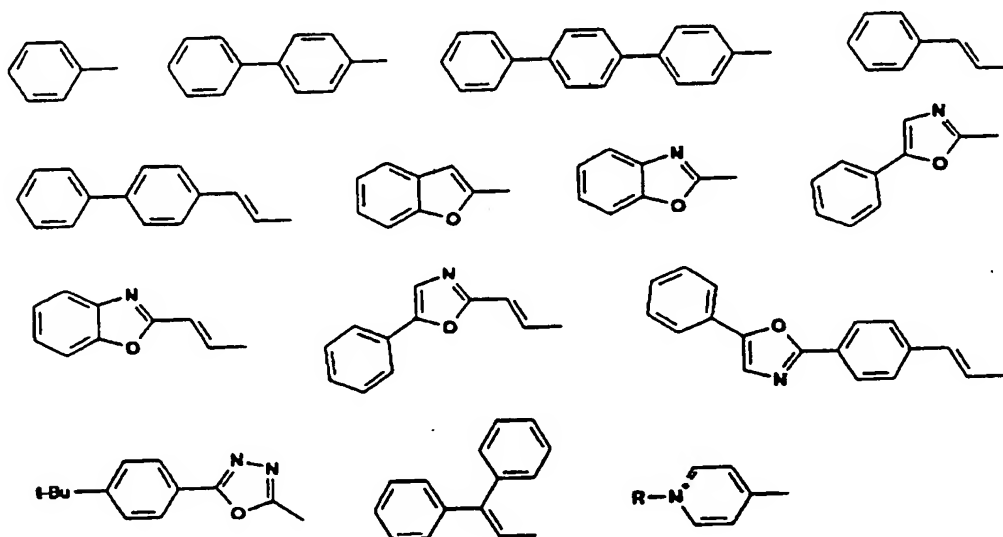
Z es -O-, -S-, -NR¹-, CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

R¹, R⁴ pueden tener los mismos significados, iguales o distintos, que R;

35 R², R³ son, iguales o distintos, H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -Ar, 3-metilfenilo.

Son compuestos preferidos de fórmula (III) aquellos de fórmulas (IIIa)-(IIIg)

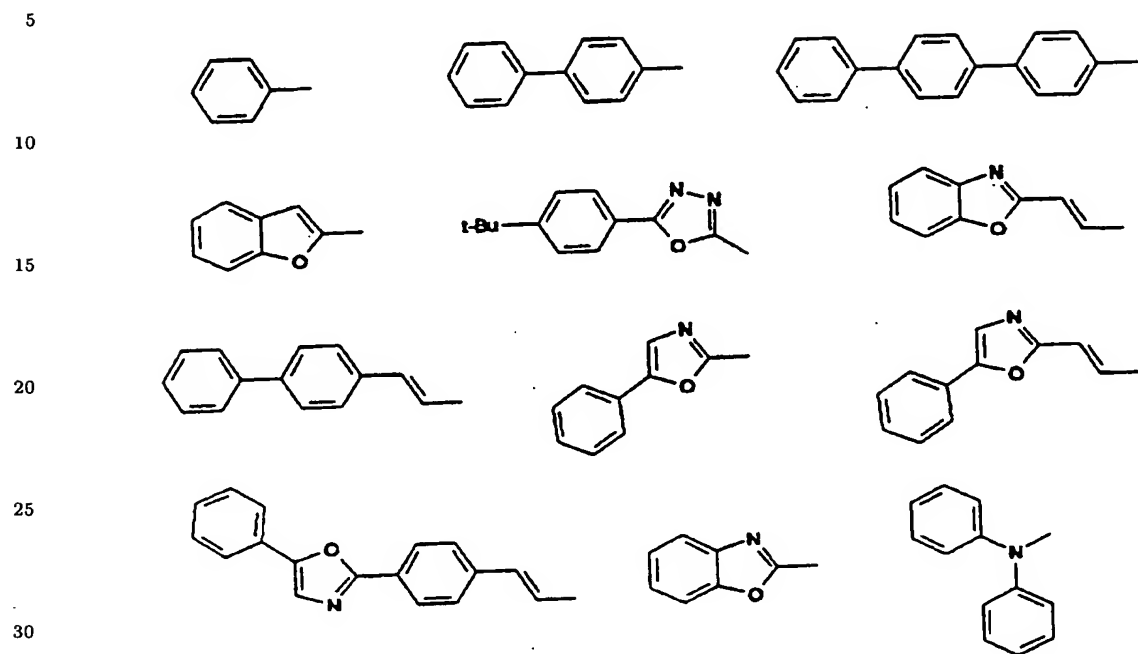
IIIa) K = L = M = Q y es del grupo:



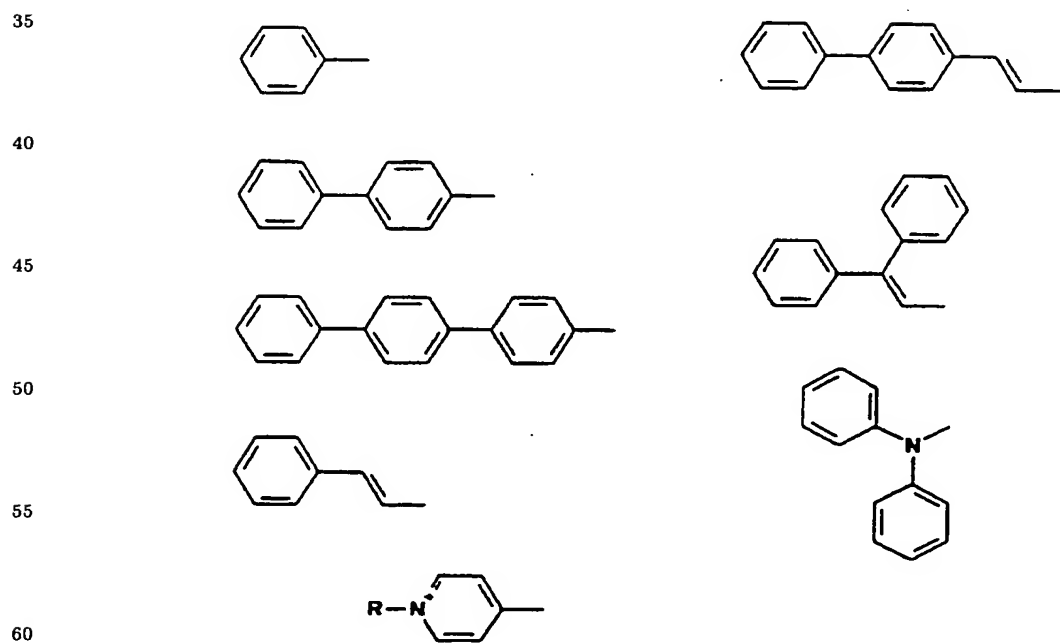
ES 2 125 056 T3

R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

IIIb) K = M = H y Q = L y es del grupo:



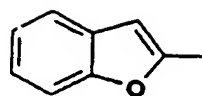
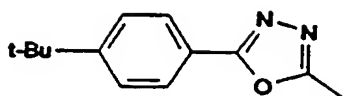
IIIc) K = M y es del grupo:



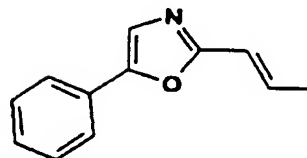
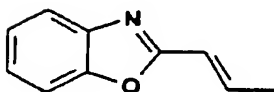
R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

y Q = L y es del grupo:

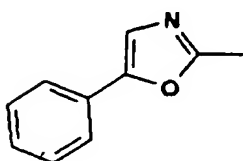
5



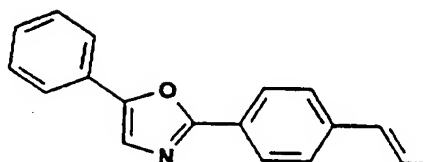
10



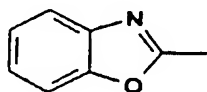
15



20

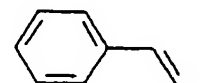
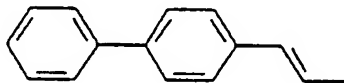
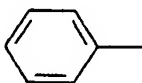


25

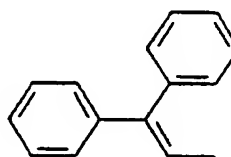
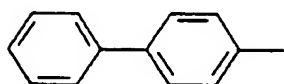


IIIId) K = M y es del grupo:

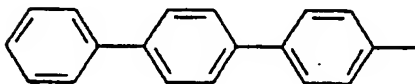
30



35



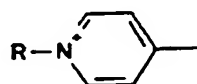
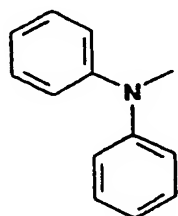
40



45

y Q = L y es del grupo:

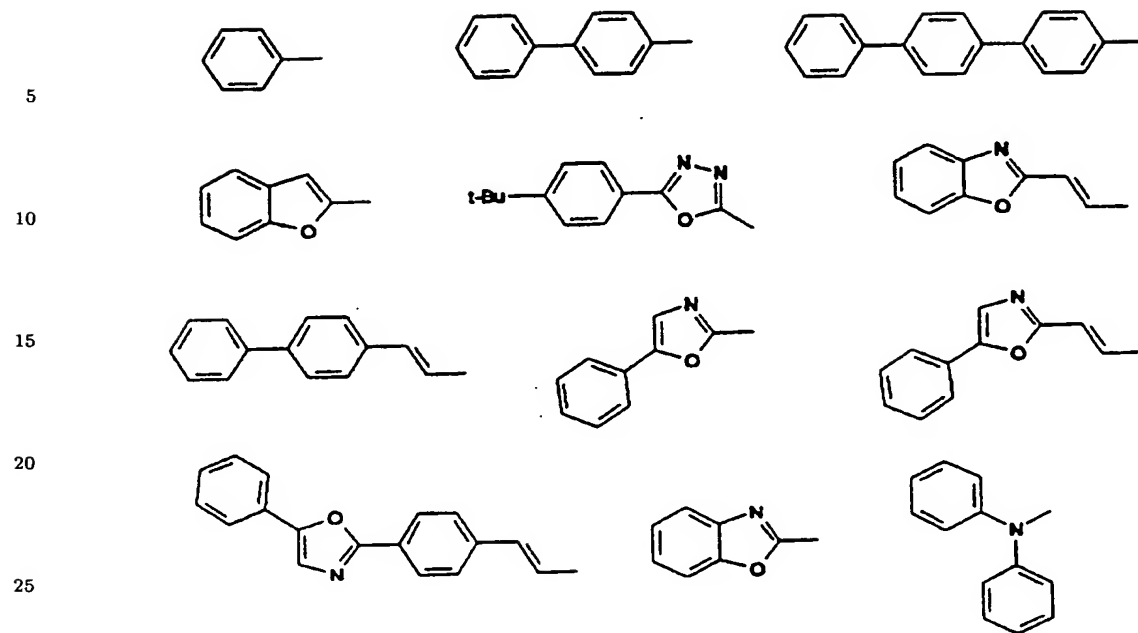
50



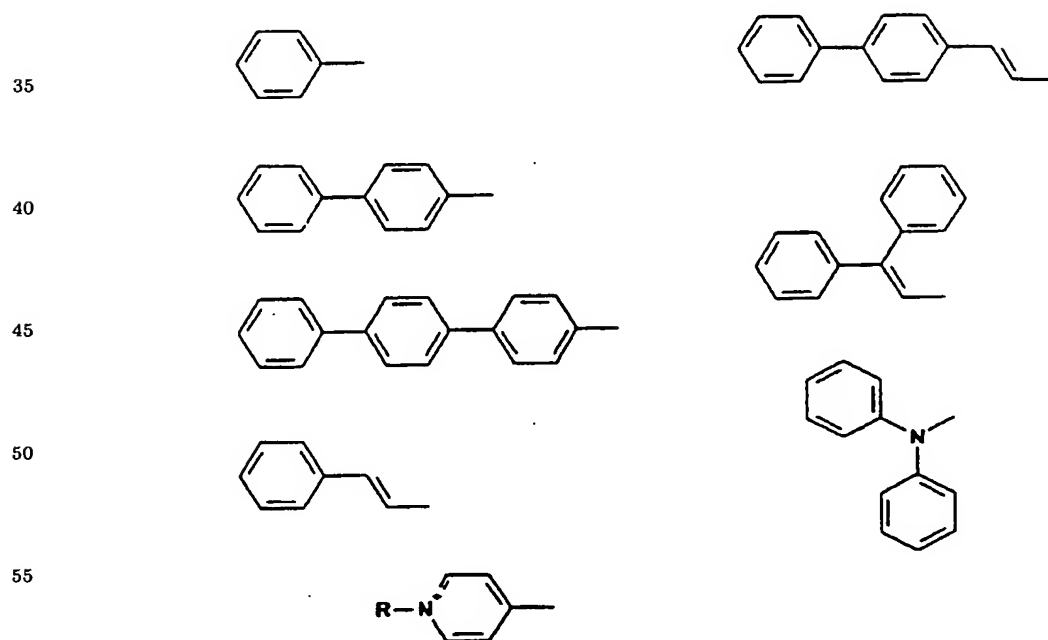
55

60 R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

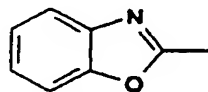
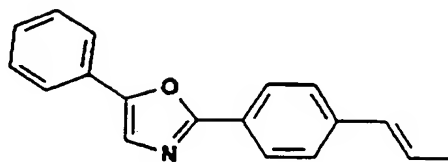
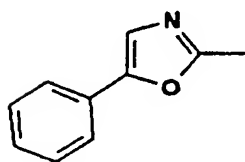
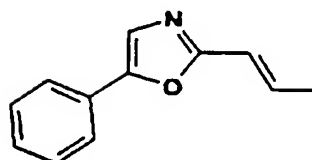
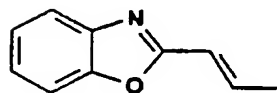
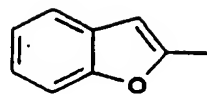
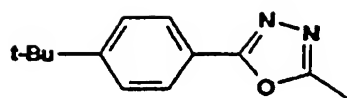
IIIe) K = L = H y M = Q y es del grupo:



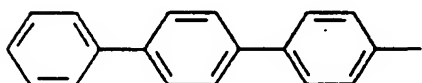
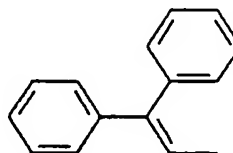
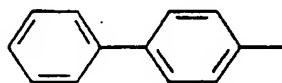
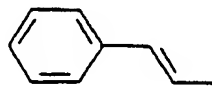
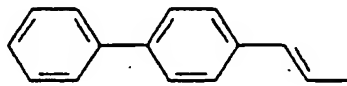
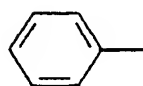
III f) K = M y es del grupo:



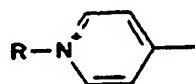
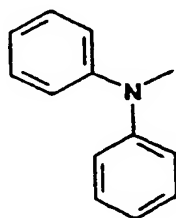
60 R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4
y M = Q y es del grupo:



IIIg) K = L y es del grupo:



y M = Q y es del grupo:



R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

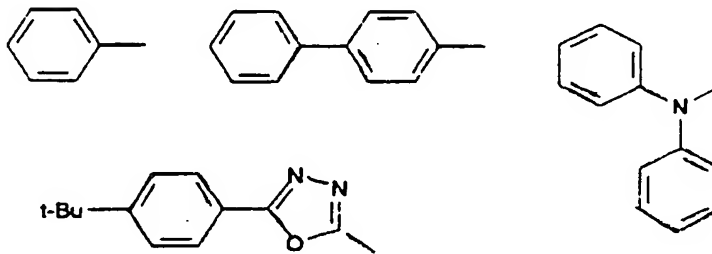
Son compuestos especialmente preferidos de formula (III), aquellos de fórmulas (IIIaa) a (IIIbd):

(IIIaa) K = L = M = Q y es del grupo:



5

(IIIab) $K = M = H$ y $Q = L$ y es del grupo:

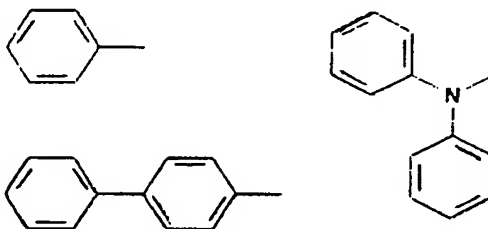


10

15

20

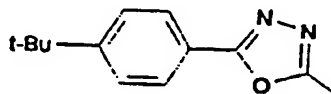
(IIIac) $K = M$ y es del grupo:



25

30

35 y $Q = L$ y es:



40

(IIIad) $K = M$ y es del grupo:



45

50

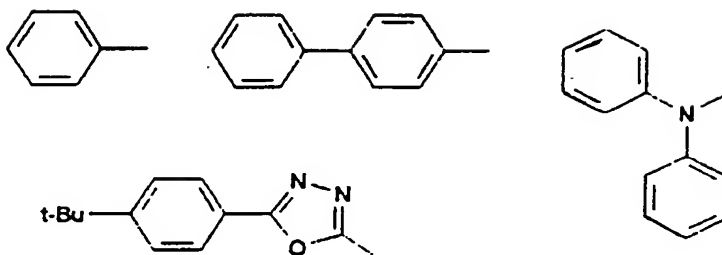
(IIIba) $K = L = M = Q$ y es del grupo:



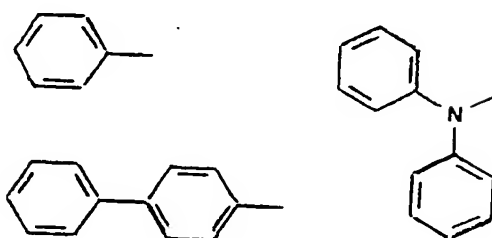
55

(IIIbb) $K = L = H$ y $M = Q$ y es del grupo:

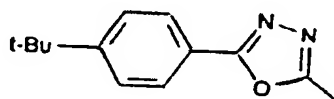
60



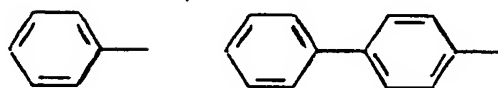
(IIIbc) K = L y es del grupo:



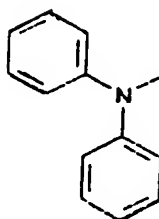
y M = Q y es:



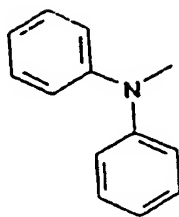
(IIIbd) K = L y es del grupo:



y M = Q y es del grupo:



y Q = L y es del grupo:



Compuestos heteroespiránicos de fórmula (III) muy especialmente preferidos son: espirobi-9-sila-fluorenos, como 2,2',4,4',7,7'-hexakis(bifenilil)-9,9'-espirobi-9-sila-fluoreno, 2,2',4,4',7,7'-hexakis(terfenilil)-9,9'-espirobi-9-sila-fluoreno, así como los compuestos indicados en la Tabla 1, en los que las abreviaturas G1 a G14 representan los siguientes elementos estructurales:

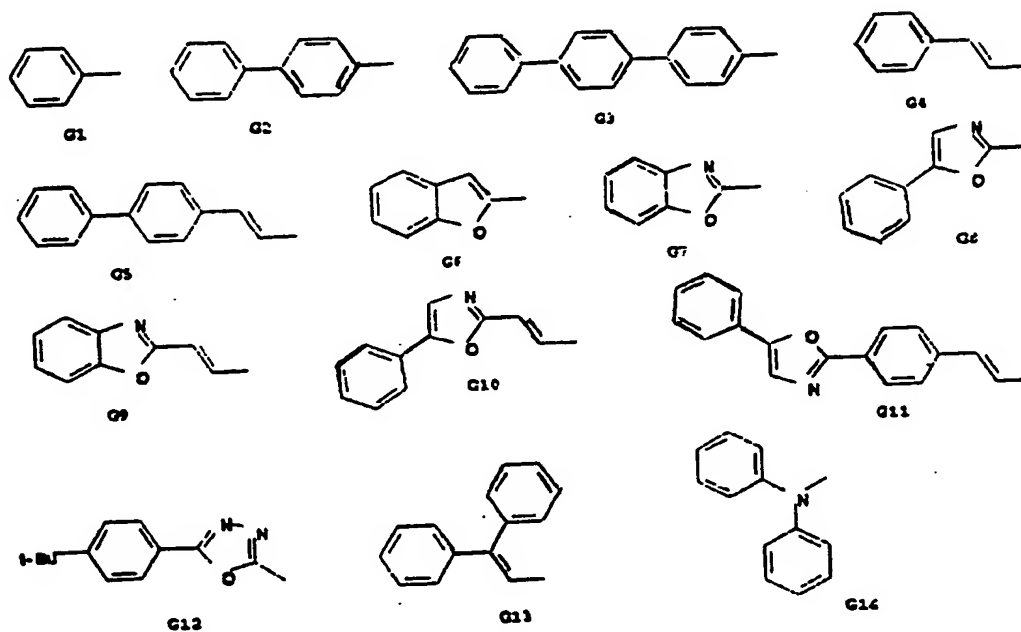


TABLA 1

Derivados de espirobi-9-sila-fluoreno

Compuesto	K	L	M	Q
Espiro-1	G1	G1	G3	G3
Espiro-2	G1	G1	G4	G4
Espiro-3	G1	G1	G5	G5
Espiro-4	G1	G1	G6	G6
Espiro-5	G1	G1	G7	G7
Espiro-6	G1	G1	G8	G8
Espiro-7	G1	G1	G9	G9
Espiro-8	G1	G1	G10	G10
Espiro-9	G1	G1	G11	G11
Espiro-10	G1	G1	G12	G12
Espiro-11	G1	G1	G13	G13
Espiro-12	G1	G1	G14	G14

ES 2 125 056 T3

TABLA 1 (Continuación)

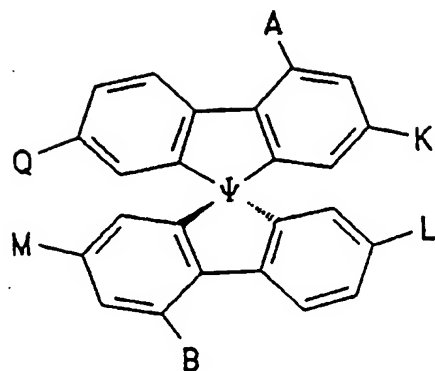
	Compuesto	K	L	M	Q
5	Espiro-13	G2	G2	G2	G2
	Espiro-14	G2	G2	G3	G3
	Espiro-15	G2	G2	G4	G4
	Espiro-16	G2	G2	G5	G5
10	Espiro-17	G2	G2	G6	G6
	Espiro-18	G2	G2	G7	G7
	Espiro-19	G2	G2	G8	G8
	Espiro-20	G2	G2	G9	G9
15	Espiro-21	G2	G2	G10	G10
	Espiro-22	G2	G2	G11	G11
	Espiro-23	G2	G2	G12	G12
	Espiro-24	G2	G2	G13	G13
	Espiro-25	G2	G2	G14	G14
20	Espiro-26	G3	G3	G3	G3
	Espiro-27	G3	G3	G4	G4
	Espiro-28	G3	G3	G5	G5
	Espiro-29	G3	G3	G6	G6
25	Espiro-30	G3	G3	G7	G7
	Espiro-31	G3	G3	G8	G8
	Espiro-32	G3	G3	G9	G9
	Espiro-33	G3	G3	G10	G10
30	Espiro-34	G3	G3	G11	G11
	Espiro-35	G3	G3	G12	G12
	Espiro-36	G3	G3	G13	G13
	Espiro-37	G3	G3	G14	G14
35	Espiro-38	G4	G4	G4	G4
	Espiro-39	G5	G5	G5	G5
	Espiro-40	G6	G6	G6	G6
	Espiro-41	G7	G7	G7	G7
	Espiro-42	G8	G8	G8	G8
40	Espiro-43	G9	G9	G9	G9
	Espiro-44	G10	G10	G10	G10
	Espiro-45	G11	G11	G11	G11
	Espiro-46	G12	G12	G12	G12
45	Espiro-47	G13	G13	G13	G13
	Espiro-48	G14	G14	G14	G14
	Espiro-49	H	H	G3	G3
	Espiro-50	H	H	G4	G4
	Espiro-51	H	H	G5	G5
50	Espiro-52	H	H	G6	G6
	Espiro-53	H	H	G7	G7
	Espiro-54	H	H	G8	G8
	Espiro-55	H	H	G9	G9
55	Espiro-56	H	H	G10	G10
	Espiro-57	H	H	G11	G11
	Espiro-58	H	H	G12	G12
	Espiro-59	H	H	G13	G13
60	Espiro-60	H	H	G14	G14
	Espiro-61	G1	G3	G3	G1
	Espiro-62	G1	G4	G4	G1

TABLA 1 (Continuación)

	Compuesto	K	L	M	Q
5	Espiro-63	G1	G5	G5	G1
	Espiro-64	G1	G6	G6	G1
	Espiro-65	G1	G7	G7	G1
	Espiro-66	G1	G8	G8	G1
10	Espiro-67	G1	G9	G9	G1
	Espiro-68	G1	G10	G10	G1
	Espiro-69	G1	G11	G11	G1
	Espiro-70	G1	G12	G12	G1
15	Espiro-71	G1	G13	G13	G1
	Espiro-72	G1	G14	G14	G1
	Espiro-73	G2	G4	G4	G2
	Espiro-74	G2	G5	G5	G2
20	Espiro-75	G2	G6	G6	G2
	Espiro-76	G2	G7	G7	G2
	Espiro-77	G2	G8	G8	G2
	Espiro-78	G2	G9	G9	G2
	Espiro-79	G2	G10	G10	G2
25	Espiro-80	G2	G11	G11	G2
	Espiro-81	G2	G12	G12	G2
	Espiro-82	G2	G13	G13	G2
	Espiro-83	G2	G14	G14	G2
30	Espiro-84	G3	G4	G4	G3
	Espiro-85	G3	G5	G5	G3
	Espiro-86	G3	G6	G6	G3
	Espiro-87	G3	G7	G7	G3
	Espiro-88	G3	G8	G8	G3
35	Espiro-89	G3	G9	G9	G3
	Espiro-90	G3	G10	G10	G3
	Espiro-91	G3	G11	G11	G3
	Espiro-92	G3	G12	G12	G3
40	Espiro-93	G3	G13	G13	G3
	Espiro-94	G3	G14	G14	G3
	Espiro-95	H	G3	G3	H
	Espiro-96	H	G4	G4	H
	Espiro-97	H	G5	G5	H
45	Espiro-98	H	G6	G6	H
	Espiro-99	H	G7	G7	H
	Espiro-100	H	G8	G8	H
	Espiro-101	H	G9	G9	H
50	Espiro-102	H	G10	G10	H
	Espiro-103	H	G11	G11	H
	Espiro-104	H	G12	G12	H
	Espiro-105	H	G13	G13	H
55	Espiro-106	H	G14	G14	H

Los compuestos heteroespiránicos empleados conforme a la invención son en parte conocidos y en parte nuevos.

60 Por lo tanto, son también objeto de la invención compuestos espiránicos de fórmula (IV),

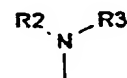
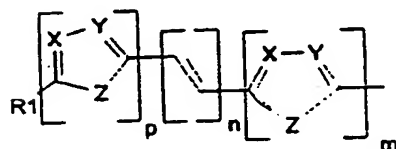
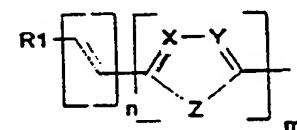
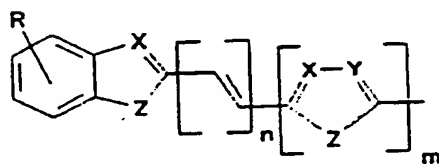
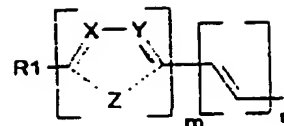
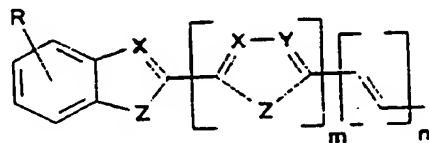


(IV)

en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

Ψ es Si, Ge o Sn;

A, B, K, L, M, Q son iguales o distintos



y A, B pueden ser también, iguales o distintos, un grupo alquilo, alquiloxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -CN, -NO₂, -Ar u -O-Ar;

R es -H, un grupo alquilo, alcoxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, preferiblemente 1 a 15, con especial preferencia de 1 a 12, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar u -O-Ar;

Ar es fenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo, pudiendo llevar cada uno de estos grupos uno o dos restos R,

m, n, p son, independientemente uno de otro, iguales o distintos, 0, 1, 2 ó 3;

X, Y iguales o distintos, son CR, nitrógeno;

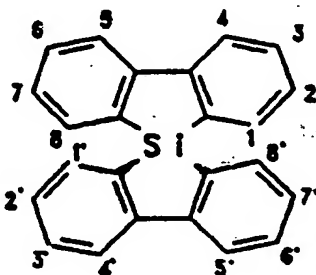
Z es -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

R^1 , R^4 pueden tener los mismos significados, iguales o distintos, que R ;

R^2 , R^3 son, iguales o distintos, H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -Ar, 3-metilfenilo.

La preparación de los compuestos espiránicos conforme a la invención o empleados conforme a la invención se efectúa por métodos conocidos por la bibliografía, como los descritos en las obras de referencia para síntesis orgánicas, por ejemplo Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, especialmente volumen 13/5, páginas 30-87 y en los volúmenes correspondientes de la serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" de A. Weissberger y E.C. Taylor (editor).

La preparación se efectúa, en esto, bajo condiciones de reacción que son conocidas y adecuadas para las transformaciones mencionadas. En esto, se puede hacer uso también de variantes conocidas no mencionadas aquí más detalladamente. Los compuestos de fórmula (III) se obtienen, por ejemplo, a partir de bis-[bifenil-2,2'-diil]silano (=9,9'-espirobi(9H)-silafluoreno)) (V), cuya síntesis, por ejemplo, está descrita en H. Gilman, R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3243.



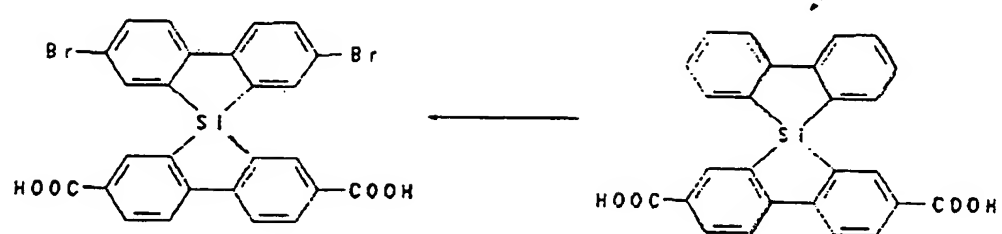
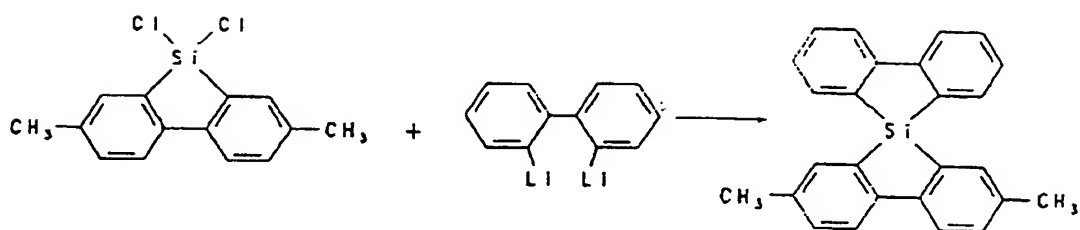
(V)

La preparación de compuestos de fórmula (IIIa) se puede efectuar, por ejemplo, partiendo de una tetrahalogenación en las posiciones 2, 2', 7, 7' del 9,9'-espirobi-9-silafluoreno y posterior reacción de sustitución, que es conocida para compuestos espiránicos de C análogos (véase, por ejemplo, documento US-A-5,026,894). Esto puede conducir, por ejemplo a través de los correspondientes cianocompuestos, a funcionalidad aldehído o ácido carboxílico la cual se emplea, por ejemplo, para la formación de heterociclos.

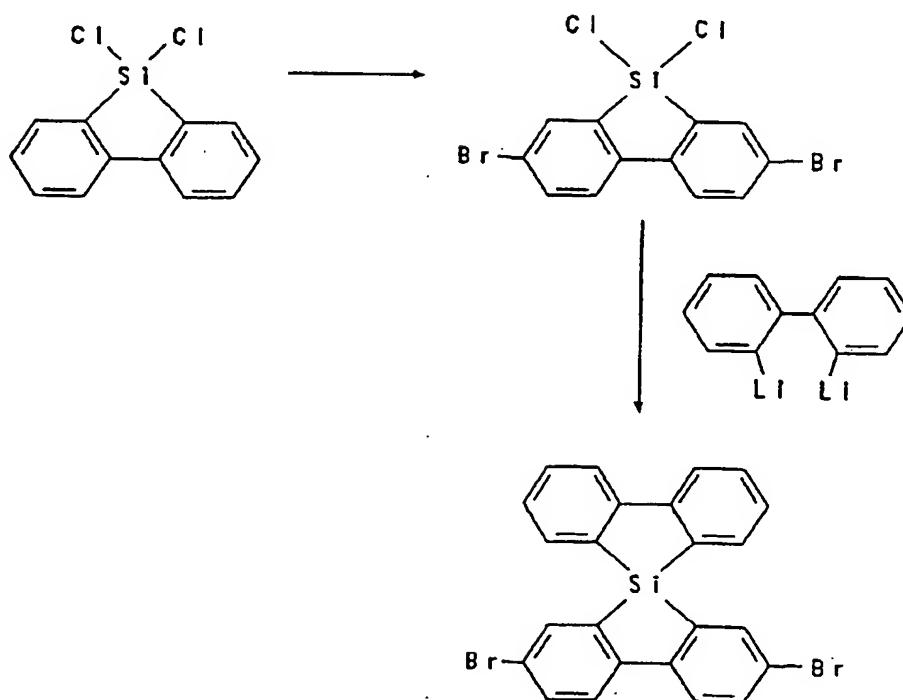
La preparación de los compuestos de fórmula (IIIb) se puede efectuar, por ejemplo, análogamente a los de la fórmula (IIIa), eligiéndose las relaciones estequiométricas para la transformación de tal manera que se funcionalizan las posiciones 2, 2' o bien 7, 7' (véase, por ejemplo, J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, F.E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F.K. Sutcliffe, H.M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306 y G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202).

La preparación de los compuestos de fórmula (IIIc) y (IIId) se puede efectuar, por ejemplo, mediante una dibromación en la posición 7,7' del 2,2'-diciano en el 9,9'-espirobi-9-silafluoreno sintetizado análogamente a (IIIa) y transformaciones posteriores análogas a las de los compuestos (IIIa).

Los compuestos de fórmulas (IIIe)-(IIIg) se pueden preparar, por ejemplo, mediante la elección de compuestos de partida sustituidos de forma adecuada para la síntesis del espirosilabifluoreno, por ejemplo:



y, por ejemplo:



Se pueden emplear, además, las secuencias de síntesis corrientes para el especialista en la materia, como nitración, reducción, diazotación y reacción de Sandmeyer. Para la síntesis de los grupos K, L, M, Q es de remitirse, por ejemplo, a los documentos DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 y 27 52 975 para compuestos con grupos 1,4-fenileno;

5 documentos DE-A 26 41 724 para compuestos con grupos pirimidin-2,5-diilo;

documento DE-A 40 26 223 y EP-A 0 391 203 para compuestos con grupos piridin-2,5-diilo;

10 documento DE-A 32 31 462 para compuestos con grupos piridazin-3,6-diilo; N. Miyaura, T. Yanagi y A. Suzuki en *Synthetic Communications* 11 (1981) 513 a 519, documento DE-A-39 30 663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus en *Tetrahedron Letters* 1987, 28, 5093; G.W. Gray en *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1989, 2041 y *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 172, 165, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991, 204, 43 y 91; documento EP-A 0 449 015; documento WO 89/12039; documento WO 89/03821; documento EP-A 0
15 354 434 para el enlace directo de compuestos aromáticos y heteroaromáticos.

La preparación de piridinas bisustituídas, pirazinas bisustituídas, pirimidinas bisustituídas y piridazinas bisustituídas se encuentra, por ejemplo, en los volúmenes correspondientes de la serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" de A. Weissberger y E.C. Taylor (editor).

20 Conforme a la invención, los compuestos espiránicos descritos de fórmulas (I), (II) y (III) tienen aplicación como materiales electroluminiscentes, esto es, sirven como capa activa en un dispositivo electroluminiscente. Por lo tanto, es también objeto de la invención un material electroluminiscente que contiene uno o varios compuestos de fórmulas (I), (II) y/o (III). Como capa activa en el sentido de la invención son válidos materiales electroluminiscentes que están capacitados para irradiar luz (capa emisora de luz) al aplicar un campo eléctrico así como materiales que mejoran la inyección y/o el transporte de las cargas positivas y/o negativas (capas de inyección de cargas y capas de transporte de cargas).

Por lo tanto, es también objeto de la invención un dispositivo electroluminiscente con una o varias
30 capas activas que contienen uno o varios compuestos de fórmulas (I), (II) y/o (III). La capa activa puede ser, por ejemplo, una capa emisora de luz y/o una capa de transporte y/o una capa de inyección de carga. Son de resaltar las sobresalientes propiedades conductoras de huecos de los materiales conforme a la invención que pueden tener aplicación, por ejemplo, como capa de transporte de huecos en fotocopiadoras e impresoras Láser.

35 La constitución general de tales dispositivos electroluminiscentes está descrita, por ejemplo, en los documentos US-A-4,539,507 y US-A-5,151,629.

40 Contienen habitualmente una capa electroluminiscente entre un cátodo y un ánodo, siendo transparente al menos uno de los electrodos. Adicionalmente, entre la capa electroluminiscente y el cátodo puede estar colocada una capa de inyección de electrones y/o de transporte de electrones y/o entre la capa luminiscente y el ánodo una capa de inyección de huecos y/o de transporte de huecos. Como cátodo pueden servir, por ejemplo, Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag. Como ánodo pueden servir, por ejemplo, Au o ITO (óxido de indio/óxido de estaño sobre un sustrato transparente, por ejemplo de cristal o de un polímero transparente).

En el funcionamiento, el cátodo se pone a un potencial negativo con respecto al ánodo. Con esto, se inyectan electrones del cátodo en la capa de inyección de electrones/capa de transporte de electrones o bien directamente en la capa emisora de luz. Simultáneamente, se inyectan huecos del ánodo en la capa
50 de inyección de huecos/capa de transporte de huecos o bien directamente en la capa emisora de luz.

El portador de carga inyectado se mueve a través de las capas activas apiladas bajo la influencia de la tensión aplicada. Esto conduce, en la superficie separadora de la capa de transporte de carga y la capa emisora de luz o bien dentro de la capa emisora de luz, a parejas electrones/huecos que se recombinan
55 con emisión de luz.

El color de la luz emitida puede variar por medio del compuesto empleado como capa emisora de luz, prohibiéndose expresamente también mezclas de las sustancias conforme a la invención entre sí como también con otras, por ejemplo los correspondientes compuestos carboespiránicos.

60 Los dispositivos electroluminiscentes tienen aplicación, por ejemplo, como elementos indicadores autoluminosos como lámparas de control, presentaciones alfanuméricas, placas indicadoras y en conectores

optoelectrónicos.

La invención se explica más detalladamente mediante los ejemplos, sin querer limitarla a ellos.

5 Ejemplos

Ejemplo 1

2,2'-dilitiobifenilo

A una solución fuertemente agitada, enfriada en baño de hielo, de 4,0 g (12,9 mmol) de 2,2'-dibromobifenilo en 40 ml de dietiléter absoluto (éter) se añadieron gota a gota, en el margen de 5 minutos, 26 ml de una solución de 28 mmol de n-BuLi en éter y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas.

Ejemplo 2

Bis-(bifenil-2,2'-diil)-silano (9,9'-espirobi-9-sila-fluoreno)

Una solución de 24 mmol de 2,2'-dilitiobifenilo en 70 ml de éter preparada conforme al ejemplo 1 se añadió gota a gota en el margen de una hora a una solución fuertemente agitada de 1,87 g (11 mmol) de tetracloruro de silicio en 30 ml de éter. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas más y se hirvió a reflujo durante 3 horas. A continuación se añadieron 50 ml de benceno y la mezcla se hirvió a reflujo durante otras dos horas. Después de extraer con 100 ml de agua, la fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico y se filtra; la mayor parte del éter se destila en rotavapor. De la solución enfriada se aislaron 1,45 g de producto bruto con p. de f. = 222 a 225°C. El filtrado, después de concentrar, proporcionó 0,6 g más (rendimiento total 56 %). La cristalización en etanol proporcionó un punto de fusión de 227°C.

30	Análisis elemental: %	C	H	Si
	Calc.	86,72	4,85	8,44
	Hall.	86,86	4,98	8,33

La interesante alta estabilidad de este compuesto se muestra en el punto de ebullición de 460°C, que se alcanza sin descomposición apreciable.

Ejemplo 3

Bis-(bifenil-2,2'-diil)-germanio (9,9'-espirobi-9-germa-fluoreno)

Una solución de 50 mmol de 2,2'-dilitiobifenilo obtenida en 140 ml de éter conforme al ejemplo 1 se transformó, conforme al ejemplo 2, con 5,35 g (25 mmol) de tetracloruro de germanio. Después del procesamiento y cristalización en acetato de etilo proporcionó 2,89 g (22 %) de bis-(bifenil-2,2'-diil)silano, conforme al ejemplo 2. Las aguas madres reunidas se concentraron y el aceite que permaneció se destiló a 0,01 mbar, pasando como cabeza una pequeña cantidad de bifenilo y como fracción principal, entre 108 y 110°C, 7,41 g (38 %) de dicloruro de bifenil-2,2'-diil-silicio.

45	Análisis elemental: %	Ge
	Calc.	19,23
	Hall.	18,88

Ejemplo 4

Dicloruro de bifenil-2,2'-diil-silicio

Se transformaron, conforme al ejemplo 2, 78 mmol de 2,2'-dilitiobifenilo obtenidos en 230 ml de éter conforme al ejemplo 1 con 252 g (1,48 mol, es decir, exceso de 18 veces) de tetracloruro de silicio. Después de destilar el exceso de SiCl₄ y del procesamiento se obtuvieron 3,5 g de un producto sólido que después de cristalizar en acetato de etilo proporcionó 2,89 g (22 %) de bis-(bifenil-2,2'-diil)silano, conforme al ejemplo 2. Las aguas madres reunidas se concentraron y el aceite que permaneció se destiló a 0,01 mbar, pasando como cabeza una pequeña cantidad de bifenilo y como fracción principal, entre 108 y 110°C, 7,41 g (38 %) de dicloruro de bifenil-2,2'-diil-silicio.

Análisis elemental: %	Cl	Si
Calc.	28,3	11,33
Hall.	26,5	10,75

5 Ejemplo 5

10,10-bifenil-2,2'-diil-fenoxasilina

Una solución de 120 mmol de 2,2'-dilitio-difeniléter en 180 ml de THF, preparada conforme a H. Gilman, W.J. Trepka, J. Org. Chem. 27, 1418 (1962), se añadió a una solución de 37,7 g (150 mmol) de dicloruro de bifenil-2,2'-diil-silicio en 200 ml de THF que había sido preparada conforme al ejemplo 4. Se agitó a 20°C durante 12 horas, se hidrolizó con una mezcla de hielo y ácido sulfúrico y se extrajo la fase acuosa con éter. Después del procesamiento por destilación a $\leq 0,05$ mm, la fracción principal que pasó a 150°C se cristalizó en etanol: 12,5 g (30 %).

15 Ejemplo 6

Bis-(bibencil-2,2'-diil)-silano

Se añadió una solución de 2,1 ml (20 mmol) de tetracloruro de silicio en 50 ml de THF a una solución de 2,2'-dilitiobibencilo que había sido preparada anteriormente a partir de 15 g (40 mmol) de 2,2'-dibromobibencilo y 97 mmol de un n-butillitio 1,7 molar en fracción de hexano. Se calentó a reflujo durante 1 hora y se procesó como en el ejemplo 5. A una presión de 0,05 mm pasaron entre 125 y 210°C, 5,0 g de un aceite solidificable que después de doble cristalización proporcionó 1,0 g (13 %) de bis-(bibencil-2,2'-diil)-silano con p. de f. de 175°C.

Análisis elemental: %	C	H
Calc.	86,60	6,19
Hall.	86,21	6,05

30 Ejemplo 7

Bis-(estilben-2,2'-diil)-silano a partir de Bis-(α , α' (β')-dibromobibencil-2,2'-diil)-silano

Una suspensión de 1,94 g (5 mmol) de bis-(bibencil-2,2'-diil)-silano, preparada conforme al ejemplo 6, y 1,78 g (10 mmol) de N-bromosuccinimida en 100 ml de tetraclorometano se calentaron a ebullición bajo irradiación con una lámpara de filamento de wolframio de 300 W. La succinimida formada se filtró en vacío, el filtrado se concentró a sequedad en rotavapor, el residuo se recogió en 15 ml de tolueno y se mezcló con 2 ml de 2-dimetilaminoetanol. La mezcla se agitó durante 48 horas y después se calentó a ebullición durante 6 horas. El tolueno se eliminó en vacío, el residuo se mezcló con 50 ml de hidróxido sódico del 5 % en peso y se extrajo con éter. Después del secado sobre sulfato magnésico, se evaporó el éter y el residuo se purificó cromatográficamente con tolueno/ciclohexano sobre 30 g de gel de sílice.

Ejemplo 8

3,3',5,5'-tetrafenil-9,9'-espiro-9H-bi-9-silafluoreno a partir de tetrakis-(bifenilil-4)-silano

Se disolvieron 10,8 g (46,3 mmol) de 4-bromobifenilo con 1,95 g (11,6 mmol) de tetracloruro de silicio en 100 ml de éter absoluto y se mezcló a continuación con 2,5 g (110 mmol) de sodio. Hasta la disolución del metal se calentó a reflujo y después se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Después de la eliminación del éter, el residuo se extrajo con tolueno en un extractor Soxhlet: 6,7 g (90 %); P. de f.: 281°C en xileno.

Se disolvieron 5,4 g (10 mmol) de tetrakis-(bifenilil-4)-silano en 200 ml de 1,2-diclorobenceno y se mezcló en porciones, bajo corriente de nitrógeno, con 6,5 g (40 mmol) de cloruro de hierro(III). En el margen de 3 horas se calentó a ebullición. Cuando en los humos de escape ya no se podía identificar ClH en forma de NH_4Cl , se concentró en rotavapor, se digirió el residuo varias veces con ácido clorhídrico del 5 % en peso y el residuo se cristalizó en xileno con adición de 1 g de gel de sílice: 2,7 g (51 %).

60

Ejemplo 9

2,2'-dinitro-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

- 5 Se recogen 3,16 g (13 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de anhídrido acético a temperatura ambiente y se agita. Después de algunos minutos sube la temperatura en el interior hasta unos 40 a 45°C con enturbiamiento de la suspensión azul. A continuación se añaden 2 g (6 mmol) de 9-sila-9,9'-espirobifluoreno y se continúa a 40°C.
- 10 Después de 4 horas a 40°C, la reacción está acabada. Con esto la tonalidad de la suspensión cambió a turquesa. Se vierte cuidadosamente, con agitación, en 100 ml de agua aproximadamente y se extrae con cloroformo. Después de evaporación rotatoria de vacío de la fase orgánica y de la disolución del residuo en un poco de cloroformo, la solución se precipita con 100 ml de hexano: 2 g de producto incoloro (79 %).
- 15 Por un camino análogo se puede obtener 2,2',7,7'-tetranitro-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno como producto principal variando la estequiometría.

Ejemplo 10

2,2'-diamino-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

- Una mezcla de 4,0 g de dinitro-espiro-9-sila-bifluoreno y 4,0 g de polvo de hierro en 100 ml de etanol se calentó a reflujo mientras se añadían gota a gota a lo largo de un período de tiempo de 30 minutos 15 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de otros 30 minutos de ebullición a reflujo se filtró el exceso de hierro. El filtrado verde se añadió a una solución de 400 ml de agua, 15 ml de solución concentrada de NH_4OH y 20 g de tartrato de Na y K. La diamina blanca se separó de la solución verde oscuro del complejo de hierro mediante filtración. La diamina, para la purificación, se disolvió en ácido clorhídrico diluido y se agitó a temperatura ambiente con carbón activo (Darco) y se filtró. La solución filtrada se neutralizó gota a gota, bajo agitación mecánica (agitador KPG), con solución de NH_4OH y el producto precipitado se filtró en vacío. Se obtuvieron 3,3 g de 2,2'-diamino-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno blanco que cristalizó en etanol.

Por un camino análogo se puede obtener 2,2',7,7'-tetraamino-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno como producto principal variando la estequiometría.

Ejemplo 11

2,2'-dibromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

- 40 Se disuelven 2,0 g (5,5 mmol) de 2,2'-diamino-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno en 20 ml de agua y 5 ml de ácido bromhídrico concentrado, se enfría a 0°C aproximadamente y se mezcla despacio, con mantenimiento de esta temperatura, con una solución de 0,8 g de NaNO_2 en 5 ml de agua aproximadamente. Se agita a esta temperatura durante 30 minutos aproximadamente y la solución de la sal de bisdiazonio originada se vierte en una solución enfriada con hielo de 1 g de CuBr en 10 ml de HBr . La solución originada se agita a 100°C reconociéndose desprendimiento de gases y el producto originado se deposita en forma de precipitado blanco. Después de la finalización del desprendimiento de gases, el producto se filtra en vacío, se neutraliza con solución de NaHCO_3 y se lava con agua para eliminar las sales. A continuación se precipita en cloroformo/hexano: 1,8 g de polvo incoloro (66 %).

- 50 Por un camino análogo, variando la estequiometría, a partir de 2,2',7,7'-tetraamino-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno se puede obtener 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno como producto principal.

Ejemplo 12

- 55 *Acido 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarboxílico a partir de 2,2'-dibromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno a través de 2,2'-diciano-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno*

- Se calentaron a reflujo durante 6 horas, 1,18 g (2,4 mmol) de 2,2'-dibromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno conforme al ejemplo 11 y 0,54 g de CuCN en 5 ml de DMF. La mezcla marrón obtenida se vertió sobre una mezcla de 3 g de FeCl_3 (hidratado) y 1,5 ml de ácido clorhídrico concentrado en 20 ml de agua. La mezcla se mantuvo entre 60 y 70°C durante 30 minutos para destruir el complejo de Cu. La solución acuosa caliente se extrajo dos veces con tolueno. Las fases orgánicas se lavaron después con ácido clorhídrico

diluido, agua y NaOH acuoso del 10 % en peso. La fase orgánica se filtró y se concentró. El residuo amarillo obtenido se cristalizó en metanol. Se obtuvieron 0,64 g (70 %) de 2,2'-diciano-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno en forma de cristales débilmente amarillentos (intervalo de fusión: 230 a 260°C).

- 5 Se calentaron a reflujo durante 6 horas, 3,82 g (10 mmol) de 2,2'-diciano-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno con 30 ml de NaOH del 30 % en peso y 40 ml de etanol. La sal disódica del ácido espiro-sila-bifluorendicarboxílico se depositó en forma de precipitado amarillo que se filtró y se calentó en HCl acuoso del 25 % en peso para obtener el ácido libre. El ácido espiro-sila-bifluorendicarboxílico cristalizó en ácido acético glacial. Se obtuvieron 2,52 g (60 %) de cristales blancos (P. de f. >360°C, banda IR 1685 cm^{-1} C=O).

Ejemplo 13

- 15 *Acido 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2',7,7'-tetracarboxílico; se obtuvo de manera análoga a partir de 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno.*

Ejemplo 14

- 20 *2,2'-bis(bromometil)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno a partir de ácido 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarboxílico a través de 2,2'-bis(hidroximetil)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno, análogamente a V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 1979, 62, 2285*

- 25 Se añadieron despacio, gota a gota, a temperatura ambiente, 10 g de una solución del 70 % en peso de sodio-dihidruro-bis(2-metoxietoxi)-aluminato (Fluka) en tolueno a una suspensión de 2,08 g (5 mmol) de ácido 2,2'-dicarboxi-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno-2,2'-dicarboxílico en 20 ml de tolueno. Después de 2 horas de ebullición a reflujo con lo que se disolvió el ácido carboxílico, se destruyó el exceso de agente reductor con agua a 10°C, se acidificó la mezcla con ácido clorhídrico concentrado y se extrajo con cloroformo.

- 30 La fase orgánica lavada con agua y secada sobre sulfato magnésico se evaporó y el residuo se cristalizó en benceno. Se obtuvieron 1,7 g de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dimetanol (P. de f. >250°C). A una solución de 14 g de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dimetanol en 400 ml de tolueno se añadieron gota a gota 92 g de una solución acuosa del 33 % en peso de ácido bromhídrico en ácido acético glacial y la mezcla se hirvió a reflujo durante 7 horas. Después de esto, se mezcló con 200 ml de agua y la fase
35 orgánica lavada con agua y secada sobre sulfato magnésico se evaporó. La cromatografía en gel de sílice con tolueno proporciona 11 g de 2,2'-bis(bromometil)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno en forma de plaquitas incoloras.

Ejemplo 15

- 40 Una solución de 0,4 g de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno-2,2'-dimetanol conforme al ejemplo 14 en 15 ml de tolueno se mezcló con 5 g de óxido de cromo(VI) sobre grafito (Seloxcett, Alpha Inorganics) y se hirvió a reflujo durante 48 horas en atmósfera de nitrógeno. Después, se filtró en vacío a través de una nutchá filtrante de vidrio y el filtrado se evaporó. La cromatografía en gel de sílice con cloroformo y cristalización
45 en cloruro de metileno/éter proporcionó 150 mg de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno-2,2'-dicarbaldehído (P. de f. >300°C) y 200 mg de 2'-hidroximetil-9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2-carbaldehído (P. de f. >260°C).

Ejemplo 16

- 50 *2,2'-bis(benzofuran-2-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno, análogamente a W. Sahm, E. Schinzel, P. Jürges, Liebigs Ann. Chem. 1974, 523.*

- Se disolvieron 2,7 g (22 mmol) de salicilaldehído y 5,4 g (10 mmol) de 2,2'-bis(bromometil)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno conforme al ejemplo 14 en 15 ml de DMF a temperatura ambiente y se mezclaron con
55 0,9 g (22,5 mmol) de NaOH pulverizado así como con la punta de una espátula de KI. Se calentó a ebullición y se agitó durante 1 hora a la temperatura de ebullición. Después de enfriar, se mezcló la solución de reacción con una mezcla de 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado, 7 ml de agua y 7 ml de metanol. Se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora más, se filtraron en vacío los productos de reacción cristalinos, se lavó en primer lugar con metanol frío, después con agua y se secó en vacío a 60°C.
60 Se obtuvieron 4,6 g (79 %) del bisbencilfeniléter.

Se mezclaron 6,0 g (10 mmol) del bisbencilfeniléter en 10 ml de tolueno con 2,1 g (22,5 mmol) de

anilina recién destilada. Se añadió la punta de una espátula de ácido p-toluenosulfónico y se calentó a ebullición en separador de agua durante el tiempo necesario para que ya no se separase más agua (de 3 a 5 horas aproximadamente). Con el enfriamiento de la mezcla de reacción precipitó en cristales la correspondiente bis-bencilidenfenilamina. Se filtró en vacío, se lavó con metanol y se secó en vacío a 60°C. Para la purificación adicional se puede cristalizar en DMF. Se añaden 7,5 g (10 mmol) de la bis-bencilidenfenilamina y 0,62 g (11 mmol) de KOH a 30 ml de DMF en atmósfera de nitrógeno. A continuación se calienta con agitación a 100°C durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el precipitado se filtró en vacío y se lavó con un poco de DMF y agua. Después de secar a 60°C en armario secador al vacío, el 2,2'-bis(benzofuran-2-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno se purificó mediante cristalización en benzoato de metilo.

Ejemplo 17

2,2',7',7'-tetrakis-(benzofuran-2-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno;

Se obtuvo análogamente al ejemplo 1 con la correspondiente variación en la estequiometría.

Ejemplo 18

2,2',7',7'-tetrafenil-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

Se suspendieron 5,1 g (7,9 mmol) de 2,2',7',7'-tetrabromo-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno, 3,86 g (31,6 mmol) de ácido fenilbórico, 331,5 mg (1,264 mmol) de trifenilfosfina y 70,9 mg (0,316 mmol) de acetato de paladio en una mezcla de 65 ml de tolueno y 40 ml de solución acuosa de carbonato sódico (2M). La mezcla se hirvió a reflujo durante 24 horas con fuerte agitación. Después de enfriar a temperatura ambiente se filtró en vacío, se lavó con agua y se secó en vacío a 50°C. Se obtuvieron 2,4 g de producto. El filtrado se extrajo con 50 ml de tolueno y la fase orgánica secada se concentró a sequedad. Se obtuvieron otros 1,42 g de producto.

Rendimiento total: 3,82 g (76 %).

Ejemplo 19

2,2',7',7'-tetrakis-(bifenil-4-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

Se suspendieron 5,1 g (7,9 mmol) de 2,2',7',7'-tetrabromo-espiro-9-sila-bifluoreno, 6,57 g (33,2 mmol) de ácido bifenililbórico, 331,5 mg (1,264 mmol) de trifenilfosfina y 70,9 mg (0,316 mmol) de acetato de paladio en una mezcla de 65 ml de tolueno y 40 ml de solución acuosa de carbonato sódico (2M). La mezcla se hirvió a reflujo durante 24 horas con fuerte agitación. Después de enfriar a temperatura ambiente se filtró en vacío, se lavó con agua y se secó en vacío a 50°C.

Rendimiento: 5,87 g (79 %).

Ejemplo 20

Síntesis de 2,2',7',7'-tetrakis-(bifenil-4-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno

En un matraz de 250 ml de dos bocas con refrigerante de reflujo y agitador KPG, se suspendieron 5,5 g de 2,2',7',7'-tetrabromo-espiro-9-sila-bifluoreno, 7,2 g de ácido 4-bifenililbórico y 400 mg de tetrakis(trifenilfosfin)-paladio(0) en una mezcla de 100 ml de tolueno y 50 ml de solución de carbonato potásico. La mezcla se hirvió a reflujo durante 8 horas con agitación, con un agitador KPG, y cubierta con gas protector. Después de enfriar, el producto se filtró en vacío, el precipitado se lavó con agua y se secó. En el filtrado se separó la fase de tolueno y la fase acuosa se extrajo una vez con cloroformo. Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato sódico y se concentró, obteniéndose así una segunda fracción de producto. Las dos fracciones de producto se reunieron (8 g) y se disolvieron en cloroformo. La solución de cloroformo se hirvió con carbón activo y se filtró a través de una columna corta con gel de sílice. Después de concentrar y de la cristalización en cloroformo/pentano se obtuvieron cristales incoloros, azules fluorescentes bajo iluminación UV. Punto de fusión: 408°C (DSC).

¹H-RMN (CDCl₃, ppm): 7,14 (d, J=1,53 Hz, 4H); 7,75 (dd, J=7,93, 1,53 Hz, 4H); 8,01 (d, J=7,93 Hz, 4H); 7,34 (dd, J=7,32, 1,37 Hz, 4H); 7,42 (t, J=7,32 Hz, 8H); 7,58 (24H).

Ejemplo 21

Síntesis de 2,2'-bis[(5(p-t-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno a partir de cloruro de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonilo y 5(4-t-butilfenil)tetrazol

5

21a) *Síntesis de 5(4-t-butilfenil)tetrazol*

En un matraz de fondo redondo de 250 ml con refrigerante de reflujo se calentaron durante 8 horas, a 120°C, 4,9 g de p-t-butilbenzonitrilo, 3,82 g de cloruro de litio y 5,85 g de azida sódica y 8,2 g de bromuro de trietilamonio en 100 ml de DMF. Después de enfriar a temperatura ambiente se añadieron 100 ml de agua y se mezcló en baño de hielo con ácido clorhídrico diluido hasta que ya no se depositaba más precipitado. Se filtró en vacío, el precipitado se lavó con agua y se secó. La cristalización en etanol/agua proporcionó 4,4 g de cristales incoloros.

15

21b) *Cloruro de 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonilo*

En un matraz de 100 ml con refrigerante de reflujo y tubo de secado se hirvieron a reflujo, durante 4 horas, 2,1 g (5 mmol) de ácido 9,9'-espiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarboxílico conforme al ejemplo 12 con 20 ml de cloruro de tionilo (recién destilado) y 3 gotas de DMF. Después de enfriar, se cambió el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y el exceso de cloruro de tionilo se destiló en vacío. Se añadieron al residuo 40 ml de éter de petróleo (punto de ebullición: 30°-60°C) y se destiló, permaneciendo el cloruro de acilo cristalino.

25

21c) *2,2'-bis[(5(p-t-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno*

Al cloruro de acilo conforme al ejemplo 21.b se le añadieron 2,0 g (11 mmol) de 5-(4-t-butilfenil)tetrazol disueltos en 20 ml de piridina exenta de agua y se calentó a reflujo durante 2 horas bajo gas protector. Después de enfriar se vertió la mezcla sobre 200 ml de agua y se dejó estar durante 2 horas. El derivado de oxadiazol precipitado se filtró en vacío, se lavó con agua y se secó en vacío. A continuación se cromatografió sobre gel de sílice con cloroformo/acetato de etilo (99:1) y se cristalizó en cloroformo/pentano. Se obtuvieron 2,3 g de cristales incoloros.

Ejemplo 22

Se disolvió en cloroformo 2,2',7,7'-tetrakis-(bifenil-4-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno conforme al ejemplo 19 en cloroformo (30 mg/ml) y se aplicó sobre un soporte de vidrio recubierto con óxido de indio/estaño (ITO) mediante baño giratorio (1.000 rpm), formándose una película homogénea, transparente. Sobre esta película se aplicó, mediante depósito por evaporación en vacío, un electrodo de Mg/Ag (80/20). Con la aplicación de una tensión eléctrica entre el electrodo de ITO y el electrodo metálico, con lo que el electrodo metálico está con polaridad negativa con respecto al electrodo de ITO, se observó una electroluminiscencia azul.

Ejemplo 23

Conforme al ejemplo 22 se prepararon otras células de medida mediante evaporación en vacío sobre una capa de ITO (30 Ohm), con lo que se obtuvieron los siguientes parámetros:

Espesor de la capa de 2,2',7,7'-tetrakis-(bifenil-4-il)-9,9'-espiro-9-sila-bifluoreno: $a_1 = 60$ nm,

50 Espesor de la capa de aluminio-tris(8-oxiquinolina): $b_1 = 20$ nm,

Espesor de la capa de Al + Mg (3 %): $c_1 = 135$ nm,

Célula de medida análoga: $a_2 = 60$ nm, $b_2 = 0$ nm,

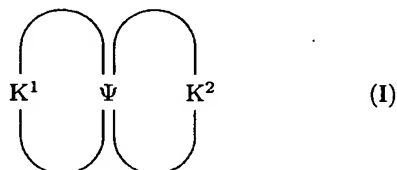
55 $a_3 = 41$ nm, $b_3 = 150$ nm.

Las tres células de medida mostraron electroluminiscencia azul.

60

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos heteroespiránicos de fórmula general (I),

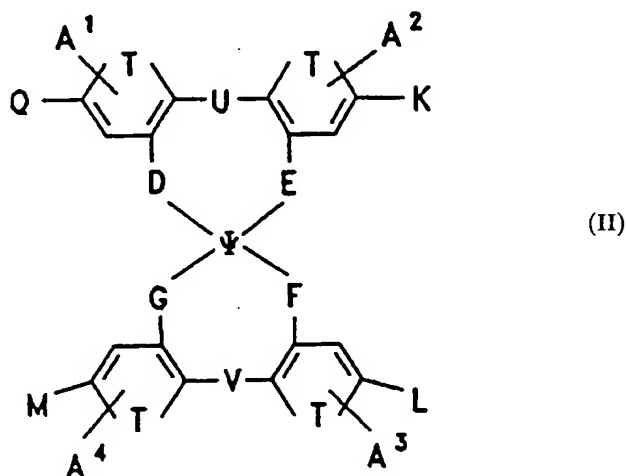


en la que

Ψ significa un elemento del 4º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos con excepción de carbono, y

K¹ y K² independientemente uno de otro significan sistemas conjugados, en dispositivos electroluminiscentes.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto heteroespiránico de fórmula general (II)



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

Ψ es Si, Ge, Sn;

D, E, F, G son -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³- o un enlace químico, iguales o distintos;

U, V son -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³-, -SiR¹R²-, -SO₂-, -CO-, -CR⁴=CR⁵- o un enlace químico, iguales o distintos, con la condición de que o U o V es -CR⁴=CR⁵- o un enlace químico;

T es -O-, -S-, -NR³-, -CR¹R²-, -CH=N-, -CA⁵=CA⁶-, -CH=CA⁷-;

K, L, M, Q son restos hidrocarburo cíclicos o acíclicos iguales o distintos que pueden contener también heteroátomos y están caracterizados por sistemas de electrones conjugados;

A¹, A², A³, A⁴ pueden ser iguales o distintos, tienen los mismos significados que K, L, M, Q, o son hidrógeno, flúor o un resto hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C que puede contener también heteroátomos;

R¹, R², R³ iguales o distintos, son H o un resto hidrocarburo con 1 a 12 átomos de C, pudiendo formar también juntos R¹ y R² un anillo no sustituido o sustituido;

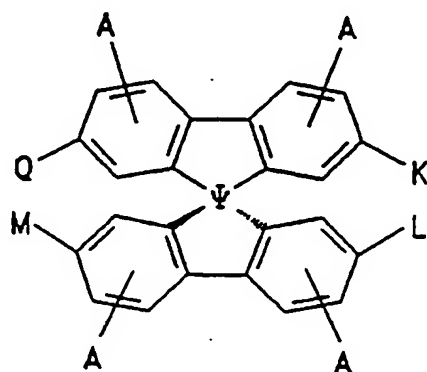
R^4 , R^5 iguales o distintos, tienen los mismos significados que R^1 , R^2 , R^3 , o son flúor o $-CF_3$;

R^6 , R^7 iguales o distintos, son H o un resto hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C, que puede ser alifático o aromático, lineal o ramificado y puede contener también elementos alicíclicos, o R^6 y R^7 forman juntos un ciclo;

Ar es un resto aromático con hasta 22 átomos de C, pudiendo estar sustituido cada uno de estos restos aromáticos por uno o dos grupos R^4 , R^5 ;

Q y A^1 , K y A^2 , L y A^4 , M y A^3 , también pueden estar respectivamente encadenados a un anillo que puede ser saturado, parcialmente insaturado o insaturado al máximo.

3. Uso según la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizado** porque se emplea un compuesto heteroespiránico de fórmula (III)

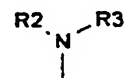
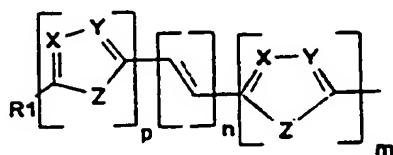
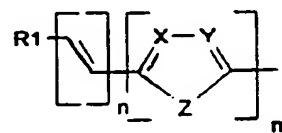
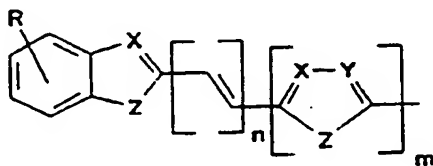
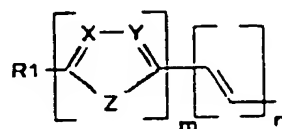
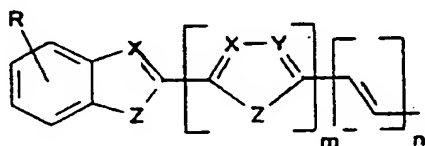


(III)

teniendo los símbolos e índices los siguientes significados:

Ψ es Si o Ge;

K, L, M, Q, A son iguales o distintos



y A puede tener también los mismos significados, iguales o distintos, que R;

R puede tener los mismos significados, iguales o distintos, que K, L, M, Q, o es -H, un grupo alquilo, alcoxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar u -O-Ar;

5 Ar es fenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo, pudiendo llevar cada uno de estos grupos uno o dos restos R,

m, n, p son, independientemente uno de otro, iguales o distintos, 0, 1, 2 ó 3;

10 X, Y iguales o distintos, son CR, N;

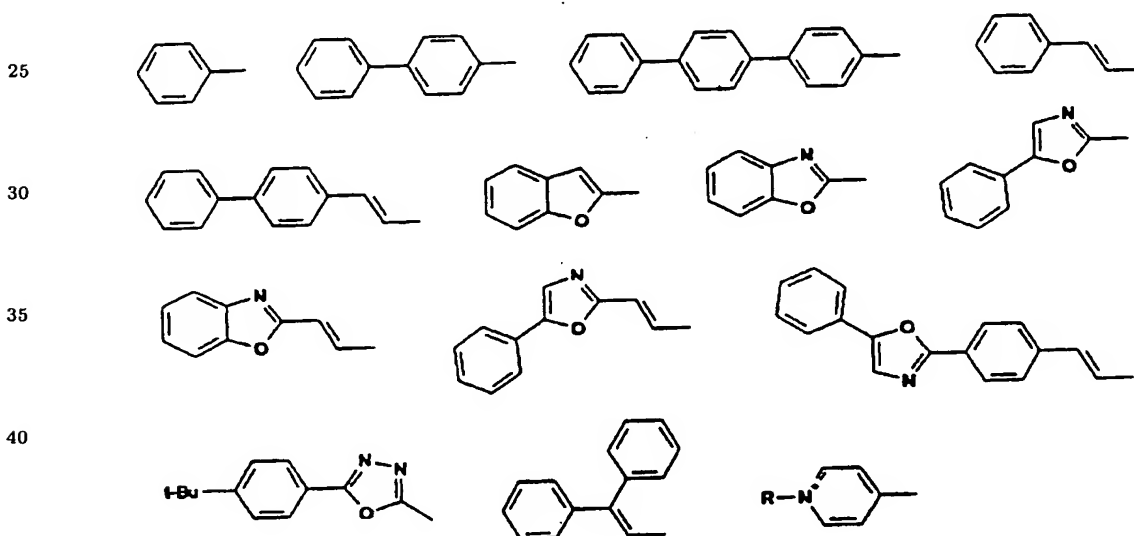
Z es -O-, -S-, -NR¹-, CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

R¹, R⁴ pueden tener los mismos significados, iguales o distintos, que R;

15 R², R³ son, iguales o distintos, H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -Ar, 3-metilfenilo.

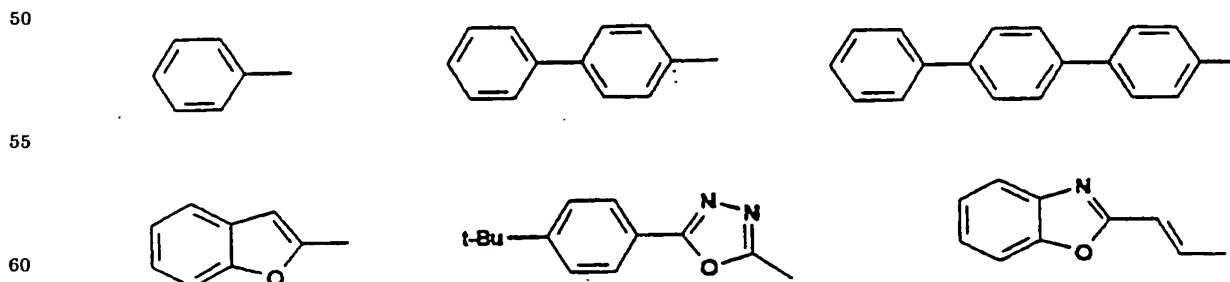
4. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplea un derivado de heteroespirobifluoreno de fórmulas (IIIa) a (IIIg),

20 IIIa) K = L = M = Q y es del grupo:

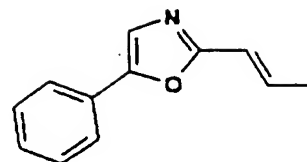
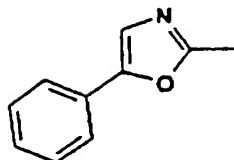
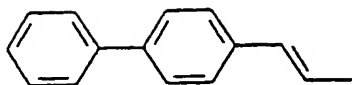


R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

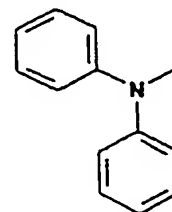
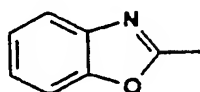
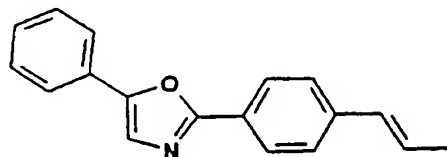
IIIb) K = M = H y Q = L y es del grupo:



5



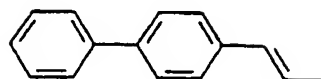
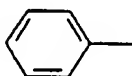
10



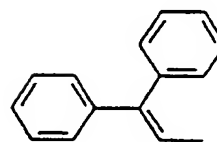
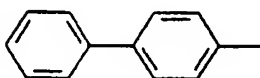
15

20 IIIc) K = M y es del grupo:

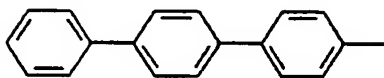
25



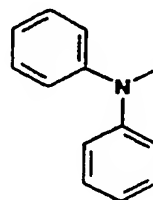
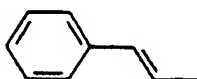
30



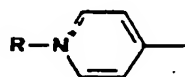
35



40



45

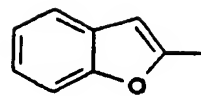
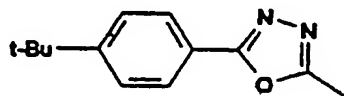


50

R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

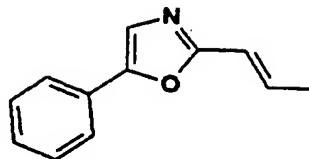
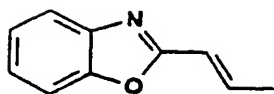
y Q = L y es del grupo:

55

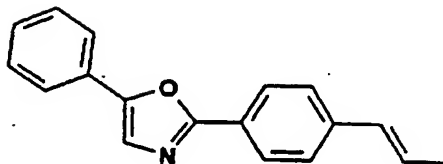
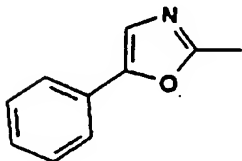


60

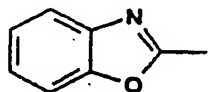
5



10

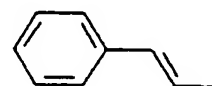
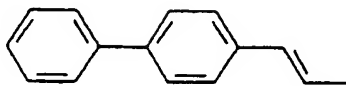
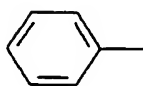


15

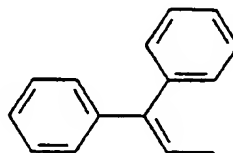
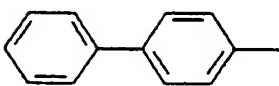


20 III d) K = M y es del grupo:

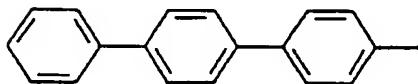
25



30



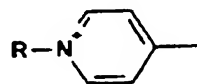
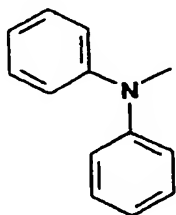
35



40

y Q = L y es del grupo:

45



50

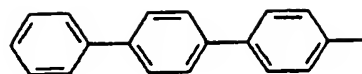
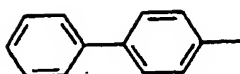
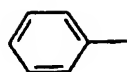
R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

55

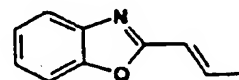
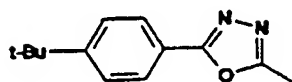
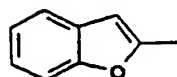
III e) K = L = H y M = Q y es del grupo:

60

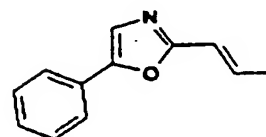
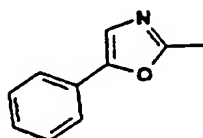
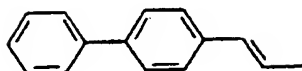
5



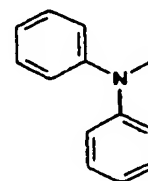
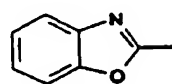
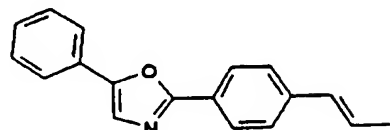
10



15



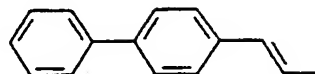
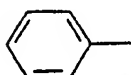
20



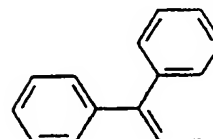
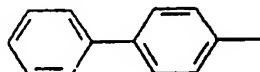
25

III f) K = M y es del grupo:

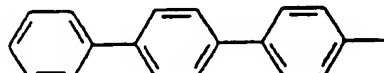
30



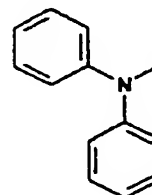
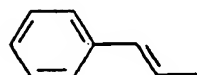
35



40



45



50

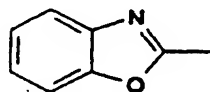
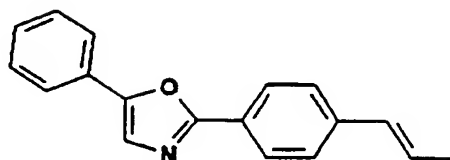
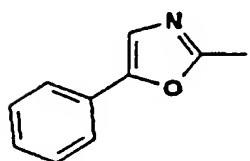
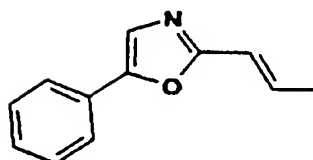
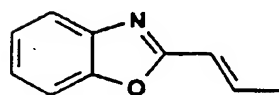
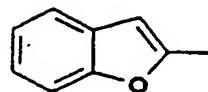
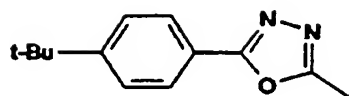
55



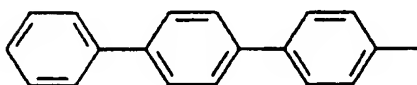
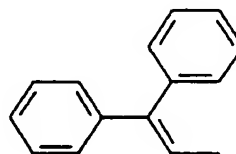
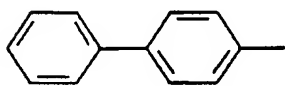
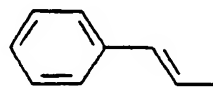
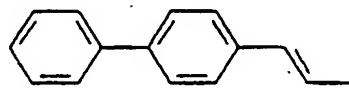
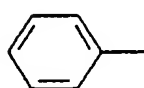
60

R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4

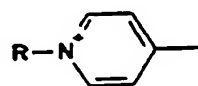
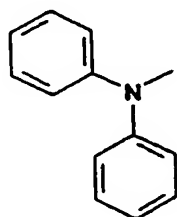
y M = Q y es del grupo:



IIIg) K = L y es del grupo:

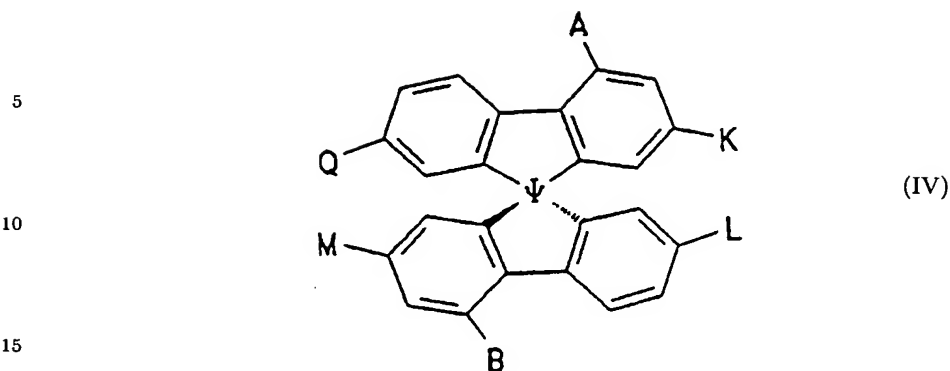


y M = Q y es del grupo:



R = (C₁-C₂₂)alquilo, (CH₂)_x-SO₃, con x = 2, 3 ó 4.

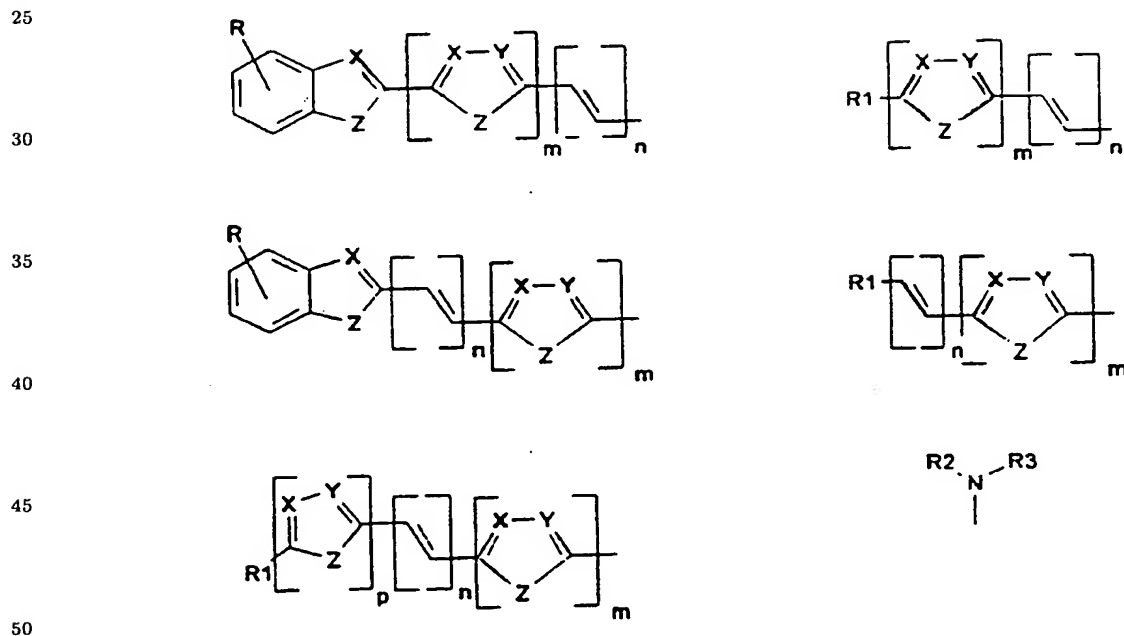
5. Compuesto heteroespiránico de fórmula (IV)



en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

20 Ψ es Si, Ge o Sn;

A, B, K, L, M, Q son iguales o distintos



y A, B pueden ser también, iguales o distintos, un grupo alquilo, alquiloxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -CN, -NO₂, -Ar u -O-Ar;

55 R es -H, un grupo alquilo, alcoxi o éster lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar u -O-Ar;

Ar es fenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-tienilo, 2-furanilo, pudiendo llevar cada uno de estos grupos uno o dos restos R,

60 m, n, p son, independientemente uno de otro, iguales o distintos, 0, 1, 2 ó 3;

X, Y iguales o distintos, son CR, N;

Z es -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

R¹, R⁴ pueden tener los mismos significados, iguales o distintos, que R;

5 R², R³ son, iguales o distintos, H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de C, -Ar, 3-metilfenilo.

6. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto hetero-
espiránico sirve como capa emisora de luz.

10 7. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto hetero-
espiránico sirve como capa de transporte.

15 8. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto hetero-
espiránico sirve para la inyección de carga.

9. Material electroluminiscente que contiene uno o varios compuestos heteroespiránicos de fórmulas
(I) a (III) en las reivindicaciones 1 a 4.

20 10. Dispositivo electroluminiscente que contiene una capa activa que contiene a su vez uno o varios
compuestos heteroespiránicos de fórmulas (I) a (III) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4.

11. Dispositivo electroluminiscente según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la capa activa es
una capa emisora de luz.

25 12. Dispositivo electroluminiscente según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la capa activa es
una capa de transporte.

30 13. Dispositivo electroluminiscente según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la capa activa es
una capa de inyección de carga.

55 **NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE)
y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la
aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a
España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en
la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como
tales.

60 Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada
reserva.
